## FATENT COOPERATION TREA.Y

·	From the INTERNATIONAL BUREAU
- PCT	To:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202
Date of mailing (day/month/year)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE
. 24 November 2000 (24.11.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/JP00/02826	Applicant's or agent's file reference ZE-752
International filing date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)
28 April 2000 (28.04.00)	28 April 1999 (28.04.99)
Applicant	
KAWATA, Keiichi et al	
The designated Office is hereby notified of its election made  in the demand filed with the International Preliminary  06 November 2  in a notice effecting later election filed with the International Preliminary	Examining Authority on: 000 (06.11.00)
2. The election X was was was not made before the expiration of 19 months from the priority dat Rule 32.2(b).	e or, where Rule 32 applies, within the time limit under

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 Authorized officer

Antonia Muller

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# Franslation



# **PCT**

#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ZE-752	FOR FURTHER A		otificationofTransmittalofInternational Prelimina ination Report (Form PCT/IPEA/416)		
International application No.  International filing date (day/month/year)  PCT/JP00/02826  International filing date (day/month/year)  28 April 2000 (28.04.00)  28 April 1999 (28.04.9)					
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 27/00					
Applicant NIPPON ZEON CO., LTD.					
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.  2. This REPORT consists of a total of					
Date of submission of the demand		Date of comple	etion of this report		
06 November 2000 (06.	11.00)		22 March 2001 (22.03.2001)		
Name and mailing address of the IPEA/JP		Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			



International application No.

#### PCT/JP00/02826

I.	Basi	s of the r	eport
1.	With	n regard t	to the elements of the international application:*
l	X		ernational application as originally filed
	H	the des	scription:
		pages	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
l		pages	, filed with the letter of
	$\Box$	the cla	
	سا	pages	
		pages	, as originally filed, as amended (together with any statement under Article 19
		pages	, as affected (together with any statement under Article 19
		pages	, filed with the letter of
	$\Box$		
	Ш	the dra	-
		pages	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
	_	pages	, filed with the letter of
		the seque	ence listing part of the description:
		pages	, as originally filed
		pages	, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of
	the ii	nternation the elemen the lang	o the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which nal application was filed, unless otherwise indicated under this item. Its were available or furnished to this Authority in the following language which is: guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).  In guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).  In guage of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/b).
3.	With preli	contain filed to furnishe	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international xamination was carried out on the basis of the sequence listing and in the international application in written form.  In the international application in written form.  In the international application in computer readable form.  In the international application in written form.  In the international application, the international application in written form.
		internat	atement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the tional application as filed has been furnished.
		been fu	atement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has irnished.
4.	Ш	The am	endments have resulted in the cancellation of:
		L,	the description, pages
		<u> </u>	the claims, Nos.
		t	the drawings, sheets/fig
5. [		This rep	ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**
i.	n thi	cement si s report 0.17).	heets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16
** A	lny ro	eplaceme	ent sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (IISDTO



International application No.

PCT/JP00/02826

atement			
Novelty (N)	Claims	1-11	YE
	Claims	12-19	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YE
	Claims	12-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YE:
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 12 to 19

Cited document 1 (JP, 11-77924, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims, Par. No. [0029]); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Cited document 2 (JP, 8-267679, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Cited document 3 (JP, 10-237234, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Claims 12 to 16, 18, 19

Cited document 4 (JP, 11-105217, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims, Par. No. [0044]); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

.:

THIS PAGE BLANK



International application No.
PCT/JP00/02826

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER				
Int.Cl <sup>7</sup> B32B27/00					
•					
	·				
According	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC			
	OS SEARCHED				
Minimum o	documentation searched (classification system followed)	ed by classification symbols)			
Int	.Cl <sup>7</sup> B32B	od by classification symbols;			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to	the extent that such documents are included	in the fields seembed		
		and the second documents are menace	in the news searched		
Electronic o	lata base consulted during the international search (na	ma of data have a later			
WPI	i	ame of data base and, where practicable, sea	arch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document with indication when				
A	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	JP, 11-77924, A (Tosero K.K.), 23 March, 1999 (23.03.99),	,	1-11		
4.	Claims; Par. No. [0029]		12-19		
	(Family: none )				
	,				
A	JP, 8-267679, A (Kojin Co., Lt	.d.),	1-11		
X	15 October, 1996 (15.10.96),		12-19		
	Claims		12 15		
	(Family: none)				
A	TD 10 227224 3 /m-				
x	JP, 10-237234, A (Tamapori K.K 08 September, 1998 (08.09.98),	(.),	1-11		
*	Claims (08.09.98),		12-19		
	(Family: none)	j	-		
	•				
A	JP, 11-105217, A (Tosero K.K.)	,	1-11,17		
	20 April, 1999 (20.04.99),		1-11,11		
Х	Claims		12-16,18,19		
	(Family: none)	,	,,		
			•		
}					
=					
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
Special of	categories of cited documents:	"I" later document published after the inter	motional filing data		
'A" documer	nt defining the general state of the art which is not	priority date and not in conflict with the	e application but cited to		
E" earlier de	ed to be of particular relevance ocument but published on or after the international filing	understand the principle or theory unde	riving the invention		
date	_	"X" document of particular relevance; the cl considered novel or cannot be considered	laimed invention cannot be		
	step when the document is taken alone				
special re	cial reason (as specified)				
O" documen means	combined with one or more other such documents, such				
	combination being obvious to a person skilled in the art				
than the	priority date claimed	"&" document member of the same patent fa	mily		
Date of the ac	tual completion of the international search	Date of mailing of the international search	h report		
31 Ju	ily, 2000 (31.07.00)	08 August, 2000 (08.0	08.00)		
		]	/		
lame and mai	iling address of the ISA/	A 3 : 1 m			
Japan	ese Patent Office	Authorized officer			
acsimile No.		Telephone N .			

EP

PCT

#### 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) .[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 ZE-752	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。				
国際出願番号 PCT/JP00/02826	国際出願日 (日.月.年) 28.04	1. 00	優先日 (日.月.年)	28.04.99	
出願人 (氏名又は名称) 日	本ゼオン株式会社				
国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。 この写しは国際事務局にも送付される。					
この国際調査報告は、全部で 3	ページである。	•			
この調査報告に引用された先行も	<b>技術文献の写しも添付されて</b>	ている。			
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除く この国際調査機関に提出さ				った。	
b. この国際出願は、ヌクレオチト この国際出願に含まれる書	面による配列表		列表に基づき国	際調査を行った。	
□ この国際出願と共に提出さまます。 □ 出願後に、この国際調査機	·				
出願後に、この国際調査機	•		よる配列表		
□ 出願後に提出した書面によ 書の提出があった。	る配列表が出願時における[	国際出願の開	示の範囲を超える	5事項を含まない旨の陳述	
■ 書面による配列表に記載した 書の提出があった。	た配列とフレキシブルディ	スクによる配	列表に記録した配	己列が同一である旨の陳述	
2. 請求の範囲の一部の調査が	『できない(第I欄参照)。			·	
3. 党明の単一性が欠如してい	る(第Ⅱ欄参照)。				
4. 発明の名称は 🛛 出願	負人が提出したものを承認す	<sup>-</sup> る。		•	
□ 次に	示すように国際調査機関が	作成した。			
5. 要約は 💢 出願	人が提出したものを承認す	`る。	•		
国際	欄に示されているように、 調査機関が作成した。出願 際調査機関に意見を提出す	人は、この国	際調査報告の発		
6. 要約書とともに公表される図は、 第 図とする。 □ 出願	[人が示したとおりである。		<b>区</b> なし	_	
	人は図を示さなかった。		(E) (A)		
本図	は発明の特徴を一層よく表	している。			

			ì	
	国際調査報告	国際出願番号	PCT/JP	00/02826
A. 発明の	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))			
In	t. C17 B32B27/00			
B. 調査を 調査を行った	行った分野 最小限資料(国際特許分類 (IPC))			
Int	C17 B32B			
最小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
		. •		
WP	用した電子データベース(データベースの名称、調査 I L 	に使用した用語)		
引用文献の カテゴリー*	·	、その関連する箇	所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	JP、11-77924、A(東セロ株式 23.3月.1999(23.03.99 【特許請求の範囲】、【0029】 (フアミリーなし)	(会社) 、 () 、		1-11  12-19
A X	JP、8-267679、A (株式会社興 15.10月.1996 (15.10.9 【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	1人)、 6)、		$ \begin{array}{ c c c c c c } \hline 1-11 \\ 12-19 \\ \hline \end{array} $
X C欄の続き	にも文献が列挙されている。	パテントファミ	リーに関する別	川紙を参照。
「A」特に関連 もの 「E」国際出願	カテゴリー 「のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」 「日前の出願または特許であるが、国際出願日	の日の後に公表 国際出願日又は て出願と矛盾する 論の理解のため	優先日後に公表 るものではなく、	された文献であって、発明の原理又は理

- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31.07.00	国際調査報告の発送日 08,08.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 (権限のある職員) 4 S 9633 平井 裕彰
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3474

THIS PAGE BLANK



国際出願番号 PCT/JP00/02826

C (続き) .	関連する 1 記録 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2	77 0 2 8 2 8
引用文献の	関連すると認められる文献	関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A X	JP、10-237234、A (タマポリ株式会社)、 8.9月.1998 (08.09.98)、 【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	$1-11 \\ 12-19$
A X	JP、11-105217、A (東セロ株式会社)、 20.4月.1999 (20.04.99)、 【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	1-11, $17$ $12-16$ ,
•		18, 19
•		•
		**
	·	
-		
	·	- :

# 37

#### 特許協力条約

PCT

#### 国際予備審査報告

MEC'D 06 APR 2001

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 ZE-752	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP00/02826	国際出願日 (日.月.年) 28.04.00 <b>優先日</b> (日.月.年) 28.04.99			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl	7 B32B27/00			
出願人(氏名又は名称) 日本ゼオンも	試会社			
2. この国際予備審査報告は、この表紙	際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。 を含めて全部で 3 ページからなる。  属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  E施細則第607号参照) ページである。			
IV 開の単一性の欠如	を含む。 の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 3新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを <b>裏</b> 付けるため			
国際予備審査の請求審を受理した日 06.11.00 名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3	国際予備審査報告を作成した日 22.03.01 特許庁審査官(権限のある職員) 平井 裕彰			

THIS PAGE DI ARIL

1.	国際予備審査	報告の基礎			
1.	この国際予備: 応答するため PCT規則70.	に死山で4いた左し1	出願書類に基づいて作成さ 替え用紙は、この報告書に	れた。 (法第6条 (PC) おいて「出願時」とし、:	T 1 4条)の規定に基づく命令に 本報告書には添付しない。
X	出願時の国	禁出願書類			
	] 明細書 明細書	第  第	ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの 国際予備審査の請求書	
	明細書	第	ページ、		付の書簡と共に提出されたもの
	請求の範囲	第	項、	出願時に提出されたもの	מ
	請求の範囲 請求の範囲	第	項、	PCT19条の規定に基	<b>甚づき補正されたもの</b>
	請求の範囲	第 第		国際予備審査の請求書と	: 共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの
	図面	第	ページ/図、	出願時に提出されたもの	
	図面 図面	第 第	ページ/図、 ページ/図、	国際予備審査の請求書と	: 共に提出されたもの
П	明細事の配列	 リ表の部分 第		West of the second of the seco	付の書簡と共に提出されたもの
ب		列表の部分 第 列表の部分 第	ページ、 ページ、	出願時に提出されたもの	
		表の部分 第	ページ、	国際予備審査の請求書と	: 共に提出されたもの 付の書簡と共に提出されたもの
3. 3	国際予備第二の国際出願は この国際出 この国際出 この国際出 出願後に、 出願後に、	、ヌクレオチド又 出願に含まれる書面 出願と共に提出され この国際予備審査 この国際予備審査 是出した書面による	された P C T 規則55. 2また。 はアミノ酸配列を含んでお 「による配列表 」たフレキシブルディスクト E(または調査)機関に提出 「または調査)機関に提出	5り、次の配列表に基づき こよる配列表 出された書面による配列表 出されたフレキシブルディ	国際予備審査報告を行った。
	書面による	配列表に記載した	配列とフレキシブルディン	スクによる配列表に記録し	た配列が同一である旨の陳述
$\sqcup$	明細書 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第 第	記の書類が削除され 第 第 図面の第		· .	
	この国際予備?	審査報告は、補充権 の補正がされなかっ		、一 出願時における開示の範[ (PCT担則70.2(a) こん	囲を越えてされたものと認めら の補正を含む差し替え用紙は上

_		1 2 2 3 1 0 0 7 0 2 8 2 6		
V.	新規性、進歩性又は産業上の利用可能 文献及び説明	性についての法第12条	を(PCT35条(2))に定める見	<b>上解、それを裏付ける</b>
1.	見解			
	新規性(N)	請求の範囲 _ 請求の範囲 _	1-11 12-19	有 無
	進歩性(IS)	請求の範囲 _ 請求の範囲 _	$\begin{array}{c} 1 - 1 \ 1 \\ 1 \ 2 - 1 \ 9 \end{array}$	
	産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 請求の範囲 _	1-19	有

#### 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求項12-19について

引用文献1 (JP、11-77924、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】、【0029】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

引用文献2(JP、8-267679、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

引用文献3(JP、10-237234、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

・請求項12-16、18、19について 引用文献4(JP、11-105217、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹 脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】、【00 44】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるも のであると認められる。

#### **PCT**

#### 国 際 事 務 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

世界知的所有権機関



(51) 国際特許分類7 B32B 27/00

A1

(11) 国際公開番号

WO00/66357

(43) 国際公開日

2000年11月9日(09.11.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP00/02826

JР

(22) 国際出願日

2000年4月28日(28.04.00)

(30) 優先権データ

特願平11/122999 特願平11/142555

1999年4月28日(28.04.99)

1999年5月24日(24.05.99) JР

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP]

〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

川田敬一(KAWATA, Keiichi)[JP/JP]

篠原尚樹(SHINOHARA, Naoki)[JP/JP]

〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人

弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki)

〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号

ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: LAYERED PRODUCT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

積層体及びその製造方法 (54)発明の名称

(57) Abstract

A multilayered product comprising (A) at least one alicyclic polymer layer, (B) at least one thermoplastic resin layer, and (C) at least one resin composition layer comprising an alicyclic polymer and a thermoplastic resin.

(57)要約

少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体、及びその製造方法。

#### 明細書

#### 積層体及びその製造方法

5

10

25

#### 技術分野

本発明は、積層体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性またはカット性に優れ、他のものとの密着性が良好で、さらには、平滑性に優れた積層体及びその製造方法に関する。本発明の積層体は、食品、錠剤薬品、雑貨、日用品などの包装材料(ラップフィルムを含む)、プラスチック製容器などの用途に好適である。

#### 背景技術

従来、食品包装用フィルム、薬品包装用フィルム、農業用フィルム、プラスチック製容器などにおいて、種々の樹脂材料が単層で、あるいは多層の積層体として用いられてきた。しかし、汎用のポリ塩化ビニル樹脂やポリ塩化ビニリデン樹脂などの樹脂材料は、ダイオキシンや環境ホルモンなどの生命環境や人体に悪影響を及ぼす物質を発生するおそれのあることが指摘されている。そのため、包装材料などの分野では、塩素原子を含まない環境安全性の高い樹脂材料への転換が進められており、多くの研究開発が行われるようになってきた。

そのような研究開発の中で、ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルム、ノルボルネン系付加重合体層とポリオレフィン樹脂層とを積層してなる積層フィルム(特開平8-72210号公報)などが提案されている。ノルボルネン系付加重合体としては、ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加共重合体が代表的なものであり、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂と同様、ダイオキシンや環境ホルモンなどの生命環境や人

10

15

20

体に悪影響を及ぼす物質を発生するおそれがない樹脂材料である。

ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムは、透明性が高く、低吸湿性である。しかし、この単層フィルムは、耐油性や耐油脂性が不十分であるため、包装材料として、食品と直接接触するような形態で使用すると、食品の種類によっては、該フィルムにひび割れや曇りが生じやすい。また、この単層フィルムは、他の物との密着性に劣り、密着包装が要求される分野などには適していない。さらに、この単層フィルムは、ある程度の吸湿性が要求される分野などには適していない。

ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムの前記欠点は、他の熱可塑性樹脂層と積層した積層フィルムとすることにより改善することができる。他の熱可塑性樹脂層としては、ポリオレフィン樹脂層やポリアミド樹脂層などが挙げられる。しかし、ノルボルネン系付加重合体層を含む積層フィルムは、例えば、ラップフィルムなどのように、引き伸ばして使用する用途に適用した場合、引き伸ばした部分に白いしわが生じたり、層間剥離して、一方の層が破断したりするなどの不具合が生じやすかった。

また、この積層フィルムは、引き裂き性またはカット性が不十分であるため、例えば、ラップフィルムなどとして使用する場合、作業性が悪いという問題があった。さらに、この積層フィルムは、高度の透明性と表面平滑性とを両立させることが困難であった。

ノルボルネン系付加重合体層を含む積層フィルムの前記欠点の原因としては、ノルボルネン系付加重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性が不足していること、各層間の界面での密着性が不十分であること、各層の伸び率が異なることなどが考えられる。しかし、従来技術では、これらの欠点を十分に克服した積層体は提案されていなかった。

25 ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムの欠点を改善するために、ノルボルネン系付加重合体とポリオレフィン樹脂とをブレンドした樹脂組成物を用いてフィルムを形成する方法では、ノルボルネン系付加重合

体からなる単層フィルムの強度を保持したままで、高度の透明性と表面平 滑性に優れたフィルムを得ることが困難である。

#### 発明の開示

- 5 本発明の目的は、ノルボルネン系重合体に代表される脂環式重合体からなる樹脂層を含有する多層の積層体であって、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性またはカット性に優れ、他のものとの密着性が良好で、さらには、平滑性に優れた積層体及びその製造方法を提供することにある。
- 10 また、本発明の目的は、脂環式重合体層とその他の熱可塑性樹脂層とを含有する多層の積層体であって、透明性、耐熱性、低透湿性、カット性、機械的強度などに優れ、層間剥離が生じ難い積層体及びその製造方法を提供することにある。
- 20 樹脂組成物層(C) は、多層の積層体の中間層として配置することが好ましい。脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との間に樹脂組成物層(C) を配置すると、層間剥離を高度に抑制することができる。2つの脂環式重合体層(A) の間に樹脂組成物層(C) を配置した層構成を有する積層体は、高度の表面平滑性を有している。
- 25 樹脂組成物層(C) 中の熱可塑性樹脂としては、小角 X 線散乱法により 測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレ フィンを用いると、より一層優れた諸特性を有する積層体を得ることがで

きる。

5

10

15

20

25

小角 X 線散乱法により測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含有する樹脂層 (D) は、例えば、脂環式重合体層 (A) と熱可塑性樹脂層 (B) との間に配置した場合、層間剥離を高度に抑制することができる。この樹脂層 (D) は、該直鎖状低密度ポリオレフィン単独から形成されたものであっても、あるいは、該直鎖状低密度ポリオレフィンと他の熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物から形成されたものであってもよい。該直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する樹脂組成物から形成された樹脂層 (D) は、前述の樹脂組成物層 (C) に包含される。

樹脂組成物層(C) は、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) とを有する積層体の製造工程で排出される廃材を利用して形成することができ、それによって、廃材の有効利用が図れるとともに、脂環式重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を高めることもできる。すなわち、樹脂組成物層(C)は、好ましくは、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) とを溶融混練することにより、形成することができる。

脂環式重合体と小角 X 線散乱法により測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含む樹脂組成物は、新規なものであり、かつ、該樹脂組成物層は、前述の如き機能を発揮することができる。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、 少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重 合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の 積層体が提供される。

また、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱

法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含有する樹脂層(D) を有する多層構造の積層体が提供される。

さらに、本発明によれば、脂環式重合体と小角X線散乱法により測定さ 5 れる長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィン とを含有する樹脂組成物が提供される。

さらにまた、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A) と少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B) を含有する積層材を溶融混練し て樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱 可塑性樹脂もしくはこれらの両者と押出成形する多層の積層体の製造方法 が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 1. 脂環式重合体

10

- 15 本発明に使用される脂環式重合体は、主鎖及び/または側鎖に脂環式構造を有する重合体である。機械的強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有する重合体が好適である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲であり、それによって、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性を高度にバランスすることができる。
- 25 脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的 に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量% 以上、より好ましくは70重量%以上であり、その上限は100重量%で

ある。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。すなわち、脂環式構造を有するモノマーの単独重合体または共重合体のみならず、それと共重合可能な非脂環式モノマーとの共重合体を使用することができる。また、脂環式重合体は、重合後、主鎖または側鎖の不飽和結合に水素添加して飽和結合にするなどの処理を行ったものであってもよい。

脂環式重合体としては、例えば、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単 10 環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、(4) ビニル系環状炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物、並びに環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

#### 15 (1) ノルボルネン系重合体

20

ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを開環重合または付加重合して得られる重合体が挙げられる。ノルボルネン系重合体には、ノルボルネン系モノマーの単独重合体、2種以上のノルボルネン系モノマーの共重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、並びにこれらの変性物が包含される。変性物としては、前述の水素添加物のほかに、エポキシ変性物、無水マレイン酸変性物など極性基の導入による変性物などが含まれる。

25 ノルボルネン系重合体の具体例としては、①ノルボルネン系モノマーの 開環(共)重合体及びその水素添加物、②ノルボルネン系モノマーの付加 型(共)重合体、③ノルボルネン系モノマーとビニル系モノマーとの付加 型共重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や耐油性、耐油脂性 などの観点から、ノルボルネン系モノマーの開環 (共) 重合体の水素添加 物が特に好ましい。

ノルボルネン系モノマーは、上記各公報や特開平2-227424号公 5 報、特開平2-276842号公報などに開示されている公知のモノマー である。

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] -  $^{1}$  -  $^{2}$ 

- 10 1] -ヘプト-2-エン、5-エチルービシクロ[2.2.1] -ヘプト -2-エン、5-ブチルービシクロ[2.2.1] -ヘプト-2-エン、 5-ヘキシルービシクロ[2.2.1] -ヘプト-2-エン、5-オクチ ルービシクロ[2.2.1] -ヘプト-2-エン、5-オクタデシルービ シクロ[2.2.1] -ヘプト-2-エン、5-エチリデンービシクロ
- 20 チルー5ーメトキシカルボニルービシクロ [2.2.1] ーヘプトー2ーエン、5ーエトキシカルボニルービシクロ [2.2.1] ーヘプトー2ーエン、ビシクロ [2.2.1] ーヘプトー5ーエニルー2ーメチルプロピオネイト、ビシクロ [2.2.1] ーヘプトー5ーエニルー2ーメチルオクタネイト、ビシクロ [2.2.1] ーヘプトー2ーエンー5,6ージカ
- ルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2.2.1] -ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ [2.2.1] -ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-i-プロピルビシクロ [2.2.2.

- 11 -ヘプト-2-エン、5、6-ジカルボキシービシクロ[2.2.
- 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1] -ヘプト-2-エン-
- 5.6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチルービシクロ[2.2.
- 1 | -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルービシクロ [2.2.1]
- 5 ーヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニルービシクロ[2.2.1]-
- ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2
  - ーエン、トリシクロ  $[4.3.0.1^{2.5}]$  デカー3,7 ージエン(慣用
  - 名:ジシクロペンタジエン)、トリシクロ  $[4.3.0.1^{2.5}]$  デカー
  - 3-エン、トリシクロ  $[4.4.0.1^{2.5}]$  ウンデカー3,7-ジエン、
- 10 トリシクロ  $[4.4.0.1^{2.5}]$  ウンデカー 3,8 ジエン、トリシク
  - ロ [4.4.0. $1^{2,5}$ ] ウンデカー3-エン、テトラシクロ [7.4.
  - $0. 1^{10.13}. 0^{2.7}$ ] ートリデカー2, 4, 6-11ーテトラエン(別
  - 名:1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン)、
  - テトラシクロ [8. 4. 0.  $1^{11,14}$ .  $0^{3,8}$ ] ーテトラデカー3, 5,
- 15 7、12-11-テトラエン(別名:1,4-メタノ-1,4,4a,5,
- 10,10a-ヘキサヒドロアントラセン)、テトラシクロ[4.4.0.
  - 1 2, 5, 1 7, 10 ] ードデカー 3 エン(慣用名:テトラシクロドデセ
  - ン)、8-メチルーテトラシクロ  $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$  ード
  - デカー3-エン、8-エチルーテトラシクロ「4.4.0. $1^{2.5}$ . $1^{7.5}$
- $20 \quad {}^{10}$ ]  $\ddot{r} = 3 x + x + y = 20$
- - 「4. 4. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] -ドデカ-3-エン、8-ビニルーテ
  - トラシクロ「4.4.0. $1^{2.5}$ . $1^{7.10}$ 」 ドデカー3 エン、8 -
- プロペニルーテトラシクロ  $[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]$  ードデカー
- - 1 7・10] ードデカー 3 エン、8 メチルー8 メトキシカルボニルー
  - テトラシクロ  $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$  -ドデカー3-エン、8

ーヒドロキシメチルーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-カルボキシーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-シクロペンチルーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-シクロペンチルーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-シクロへキシルー ラトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-シクロへキセニルーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、8-フェニルーテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3-エン、ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>] ペンタデカー3、10-ジエン、ペンタシクロ [7.4.10] - 13.6.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.13</sup>.0<sup>2.7</sup>」ーペンタデカー4、11-ジエンなどが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系モノマーと、それと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー結合量の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、それによって、耐熱性、伸び特性などを高度にバランスさせることができる。

15

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとしては、例 えば、エチレン、プロピレン、1ープテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、 3ーメチルー1ープテン、3ーメチルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペキセン、4, 4ージメチルー1ーヘキセン、4,4ージメチルー1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチルー1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン、1ードデセン、1ーテトラデセン、1ーヘキサデセン、1ーオクタデセン、1ーエイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたはαーオレフィン;シクロプテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4ージメ

15

20

チルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン; 1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン; などが挙

5 4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン;などが挙げられる。これらのビニル系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共重合可能な ビニル系モノマーとの重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、

10 公知の方法に従って行うことができる。

#### (2) 単環の環伏オレフィン系重合体

単環の環伏オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-662 16号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環伏オレフィン系モノマーの付加(共)重合体を挙げることができる。

#### (3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系モノマーを1,2-または1,4-付加重合した(共)重合体、及びその水素添加物などを挙げることができる。

#### (4) ビニル系環状炭化水素系重合体

ビニル系環状炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンなどのビニル系環状炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、α-メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重

PCT/JP00/02826

合体の芳香環部分を水素添加した物などを挙げることができる。

また、脂環式重合体は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの極性基を有するものであってもよい。

極性基を有する脂環式重合体は、例えば、(i) 前記脂環式重合体に極 性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、あるいは(i i)極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって得られる。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基などが挙げられる。

10 脂環式重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

脂環式重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、通常1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、より好ましくは10,000~250,000である。脂環式重合体の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあるときに、耐熱性、接着性、積層体の平滑性などが高度にバランスされる。

15

25

脂環式重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒と するGPCで測定される重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。

重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の範囲及び測定法は、特にノルボルネン系重合体に適合するものであるが、それに限定されるものではない。上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものが用いられる。

脂環式重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、 最も好ましくは125℃以上である。ガラス転移温度の上限は、通常200℃程度である。

#### 5 2. 熱可塑性樹脂

10

15

20

25

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、前述の脂環式重合体以外の熱可塑性樹脂である。

本発明の積層体で使用される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン(低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなど)、ポリプロピレン、シンジオタクチックボリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、アイオノマーなどのボリオレフィン樹脂;ポリエチレンテレフタレート、ボリブチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステル樹脂;ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂;エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレン一酢酸ビニル共重合体などのエチレン共重合体;ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。これらの中でも、包装材料などの用途には、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が好適である。

脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層(C) を形成するのに用いられる熱可塑性樹脂として、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを用いることができる。

熱可塑性樹脂の種類を整理するために、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを直鎖状低密度ポリオレフィン(d) と表記し、そして、直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を包含する熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂(b)、直鎖状低密度ポリオレフィン(d) 以外の熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂(b1)と表記し、直鎖状低密度ポリオレフィン(d) 以外のポリオレフィン樹脂をポリ

10

15

20

オレフィン樹脂(b2)と表記する。

## 3. 直鎖状低密度ポリオレフィン

本発明では、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層(C)を形成するのに用いられる熱可塑性樹脂(b) として、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を用いることができる。また、該直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、それ単独で、あるいは他の熱可塑性樹脂との樹脂組成物として、樹脂層(D) を形成することができる。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の長周期は、好ましくは260オングストローム以下、より好ましくは245オングストローム以下である。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を脂環式重合体と溶融混練(ブレンド)した樹脂組成物を用いて樹脂組成物層(C) を形成して、該樹脂組成物層(C) を脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との間に配置した場合に、層間剥離をより一層効果的に防ぐことができる。この場合、熱可塑性樹脂層(B) を形成する熱可塑性樹脂(b) と直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、同じであっても、異なっていてもよい。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を含有する樹脂層(D) を脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との間に配置した場合に、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との間の層間剥離を効果的に防ぐことができ、かつ、機械的強度に優れた積層体を得ることができる。この場合、樹脂層(D) に隣接する熱可塑性樹脂層(B) を形成する熱可塑性樹脂としては、通常、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)とは異なる熱可塑性樹脂(b1)を使用するが、同じであってもよい。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のラメラ厚みは、好ましくは145 オングストローム以下、より好ましくは140オングストローム以下である。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のラメラ厚みが薄いほど、得られる積層体の強度が高くなる傾向を示す。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、その広角X線で測定される結晶化度が、好ましくは $20\sim85\%$ 、より好ましくは $35\sim70\%$ 、特に好ましくは $45\sim65\%$ である。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の密度 (ASTM D-1505準拠して測定した値) は、好ましくは $0.8\sim1.0$ g/cm³、より好ましくは $0.85\sim0.97$ g/cm³である。ASTM D-1238に準拠して190℃で測定した直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のメルトフローレートは、好ましくは $0.01\sim10$ g/10分、より好ましくは $0.5\sim7$ g/10分である。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の融点は、好ましくは $80\sim150$ ℃、より好ましくは $90\sim130$ ℃である。

5

10

15

20

25

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、その製造方法によって、特に限定されないが、メタロセン触媒を用いて重合したものが好適である。メタロセン触媒としては、例えば、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、ヴァナジウム、ニオブ、タンタル、クロム等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体や、該シクロペンタジエニル誘導体と、アルミノキサンのごとき有機アルミニウム化合物とを組み合わせたものが挙げられる。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の重合は、溶媒を使用しない、気相法によって行うのが好ましい。気相法で重合することにより、不要な副生成物を含まない直鎖状低密度ポリオレフィン(d) が得られやすい。メタロセン触媒によって重合された直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を用いることによって、積層体の機械的強度などが向上する。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のモノマー組成は、特に制限されないが、例えば、エチレン;プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ペキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどの $\alpha-$ オレフィン;を単独で、あるいは2 種以上を組み合わせて用いることができる。また、酢酸ビニルなどの他の共重合可能なモノマーを共重合成分として使用することができる。本発明において、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)

としては、エチレンとαーオレフィンとの共重合体が、積層体の曇りを少なくし、かつ、層間剥離し難くするために好ましい。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) として、特に、エチレンー1-ヘキセン共重合体、エチレ

## 5 4. その他の成分

ン-1-オクテン共重合体等が好ましい。

本発明においては、必要に応じて、脂環式重合体及び/または熱可塑性樹脂に、添加剤等の各種成分を配合することができる。

添加剤としては、樹脂工業界で一般に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤、フィラー、耐熱 安定剤、耐候安定剤、難燃剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチプロッキング剤、防曇剤、滑剤、着色剤(染科、顔科)、天然油、合成油、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などが挙げられる。これらの添加剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせて、本発明の目的を損なわない範囲内で、適量が用いられる。

15 本発明においては、積層体に強度または柔軟性を付与する観点から、脂環式重合体及び/または熱可塑性樹脂に、ゴム質重合体を配合することができる。

ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソプレン三元共重合体ゴムなどのジエン系ゴム;これらのジエン系ゴムの水素添加物;エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・αーオレフィン共重合体、プロピレン・その他のαーオレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム;エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体、イソブチレン・ジエン系重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのαーオレフィン・ジエン系重合体ゴム;ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、ア

10

15

20

クリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム;スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの芳香族ビニル系重合体、及びこれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー;ウレタン系熱可塑性エラストマー;ポリアミド系熱可塑性エラストマー;1,2ーポリブタジエン系熱可塑性エラストマー;などが挙げられる。

ゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ゴム質重合体の配合割合は、脂環式重合体または熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

### 5. 積層体

本発明の積層体(I) は、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体である。

本発明の積層体は、脂環式重合体層(A)、熱可塑性樹脂層(B)、及び脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体であればよく、これらの層はそれぞれ1層づつであってもよいし、複数の層であってもよい。

本発明の積層体の多層構成の具体例としては、

- (1) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)、
- (2) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)、
- 25 (3) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)、
  - (4) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組

20

成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)

などの(B)/(C)/(A) [=(A)/(C)/(B) ] の基本的な層構造を1つ以上含有する積層体(I-1) が挙げられる。

- このような層構造を含有する積層体(I-1) は、熱可塑性樹脂層(B) と脂環式重合体層(A) との間に樹脂組成物層(C) を介在させることによって、透湿性を調整することができ、かつ、引き裂き性やカット性を向上させ、さらには、各層の界面における剥離を生じにくくさせることができる。本発明の積層体の他の具体例としては、
- 10 (5) 熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式 重合体層(A)/熱可塑性樹脂層(B)

のように、(A)/(C)/(A) の層構造を含有する積層体(I-2) を挙げることができる。このような層構造を有する積層体(I-2) は、2つの脂環式重合体層(A) で樹脂組成物層(C) を挟むことによって、表面平滑性の高い積層体とすることができる。

本発明の積層体(I) は、前記の(1)~(5)で示される積層体が好ましく、(1)、(2)、及び(5)で示される積層体がより好ましく、表面平滑性や外観、カット性などの観点からは、(5)で示される積層体が特に好ましい。また、他の物との密着性の観点からは、最外層に熱可塑性樹脂層(B)が配置されている積層体が好ましく、両最外層に熱可塑性樹脂層(B)が配置されている積層体が特に好ましい。

しかし、本発明の積層体(I) は、前記の(1) $\sim$ (5)で示される積層体に限定されず、例えば、

- (6) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/熱可塑 25 性樹脂層(B)、
  - (7) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)、

- (8) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)、
- (9) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)、
- 5 (10)熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式 重合体層(A)/熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)、
  - (11)熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)、(12)熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式
- 10 重合体層(A)/熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)などの様々な層構造を有する積層体であってもよい。

脂環式重合体としては、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が好ましい。該水素添加物からなる脂環式重合体層(A)を脂環式重合体層(A1)と表記し、該ポリオレフィン樹脂層をPO層(B1)と表記すると、このような脂環式重合体層(A1)とPO層(B1)を含有する好ましい積層体の具体例としては、

- (13) P O 層 (B1) / 樹脂組成物層 (C) / 脂環式重合体層 (A1)、
- (14) P O 層 (B1) / 樹脂組成物層 (C) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 20 (C) / P O 層 (B1)、
  - (15) P O 層 (B1) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 (C) / 脂環式重合体層 (A1) / P O 層 (B1)

などが挙げられる。

樹脂組成物層(C) を形成する樹脂組成物として、脂環式重合体と直鎖 25 状低密度ポリオレフィン(d) とを含有する樹脂組成物を用いることがで きる。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を含有する樹脂組成物層(C) を 樹脂組成物層(C1)と表記すると、含有する好ましい積層体の具体例として は、

- (16) P O 層(B1) / 樹脂組成物層(C1) / 脂環式重合体層(A1)、
- (17) P O 層 (B1) / 樹脂組成物層 (C1) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 (C1) / P O 層 (B1)、
- 5 (18) P O 層 (B1) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 (C1) / 脂環式重合体層 (A1) / P O 層 (B1)

などが挙げられる。

PO層(B1)を形成するポリオレフィン樹脂と樹脂組成物層(C1)に含まれる直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、同じであっても、異なっていて10 もよい。

本発明の積層体(I) の厚みは、積層体の使用目的に応じて適宜選択することができる。積層体の厚みは、通常  $0.5 \mu m \sim 5 m m$ 、好ましくは  $1 \mu m \sim 2 m m$ 、より好ましくは  $5 \mu m \sim 1 m m$ 程度である。

本発明の積層体において、脂環式重合体層 (A) と熱可塑性樹脂層 (B)と 間に 樹脂組成物層 (C) の各々の厚みは、特に限定されないが、透明性を高くする観点から、脂環式重合体層 (A) の厚みは、通常  $0.1\sim2000\mu$  m、好ましくは  $0.1\sim600\mu$ m、より好ましくは  $0.1\sim180\mu$ m、特に好ましくは  $0.3\sim70\mu$ mであり、熱可塑性樹脂層 (B) 厚みは、通常  $0.1\sim1000\mu$ mがましくは  $0.15\sim500\mu$ m、より好ましくは  $0.2\sim250\mu$ m、特に好ましくは  $0.5\sim100\mu$ mであり、樹脂組成物層 (C) の厚みは、通常  $0.02\sim1000\mu$ m、好ましくは  $0.5\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ m、より好ましくは  $0.05\sim400\mu$ mである。

脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との厚み比率 [(A):(B)] は、25 通常1:99~70:30、好ましくは5:95~55:45である。厚み比率は、各層の合計厚み基準あり、以下、同じである。樹脂組成物層(C)の厚みは、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との合計厚み

10

15

20

(100%)に対して、通常5~100%、好ましくは10~70%である。樹脂組成物層(C)の厚みを小さくすると、透明性が向上する傾向がみられ、この厚みを大きくすると、透湿性を低下させることができ、引き裂き性やカット性が向上する傾向がみられる。

樹脂組成物層(C) 中における脂環式重合体(a) と熱可塑性樹脂(b) との含有割合〔(a):(b)〕は、体積比で、通常1:99~90:10、好ましくは5:95~70:30、より好ましくは10:90~60:40である。この含有割合を脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との厚み比率に近づけると、廃材の利用効率が高まり、ひいては、生産効率を高めることができる。

本発明の他の積層体(II)は、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含有する樹脂層(D)を有する多層構造の積層体である。前述の積層体(I)と区別する観点からは、樹脂層(D)は、樹脂成分として、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を単独で含有する樹脂層であるか、あるいは直鎖状低密度ポリオレフィン(d)とその他の熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層であるということができる。

積層体(II)の具体例としては、熱可塑性樹脂層(B)/樹脂層(D)/脂環式 重合体層(A)が代表的なものである。熱可塑性樹脂層(B)と脂環式重合 体層(A)との間に樹脂層(D)を介在させることにより、透湿性を調整す ることができ、かつ、引き裂き性やカット性を向上させ、さらに、各層の 界面における剥離を生じにくくさせることができる。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を含有する樹脂層(D) は、直鎖状低 25 密度ポリオレフィン(d) 単独から形成されるか、あるいは、直鎖状低密 度ポリオレフィン(d) と脂環式重合体を含有する樹脂組成物から形成されることが好ましい。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) と他の熱可塑性

樹脂を含有する樹脂組成物を用いる場合には、他の熱可塑性樹脂の含有割合は、通常50体積%以下、好ましくは30体積%以下、より好ましくは10%以下である。

積層体(II)の厚みは、積層体の使用目的に応じて適宜選択することがで きる。積層体の厚みは、通常  $0.5 \mu m \sim 5 m m$ 、好ましくは  $1 \mu m \sim 2 m m$ 、より好ましくは  $5 \mu m \sim 1 m m$ 程度である。

脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との厚み比率 [(A):(B)] は、通常1:99~70:30、好ましくは5:95~55:45である。樹脂層(D) の厚みは、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との合計 「厚み100に対して、通常5~100、好ましくは10~70である。樹脂層(D) の厚みを小さくすると、透明性が向上する傾向がみられ、この厚みを大きくすると、透湿性を低下させることができ、引き裂き性やカット性が向上する傾向がみられる。

## 6. 積層体の製造方法

15 本発明の積層体は、その製造方法によって特に限定されず、例えば、各層を溶融成形法や溶液流延法で形成した後、張り合わせることによって得ることができる。また、各層を構成する樹脂成分を共押出することによっても得ることができる。これらの方法を組み合わせてもよい。

溶液流延法の具体例としては、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、20 ドクターナイフ、メイア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて、支持体上に樹脂材料を含有する溶液を塗布もしくは流延させ、乾燥させる方法が挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどで塗布する方法を採用してもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合には、繰り返し塗布することができる。

25 溶融成形法の具体例としては、Tダイを用いた方法やインフレーション 法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。 脂環式重合体からなる層をカレンダー法により形成するには、脂環式重合

10

15

20

25

体をそのガラス転移温度より $30\sim150$  ℃高い温度に加熱して溶融させ、溶融重合体を、並設されかつ逆方向に回転する一組のカレンダーロールのロール間隙に導き、次いで、該ロール間隙からシート状もしくはフィルム状に引き出す方法が挙げられる。カレンダーロールの温度は、通常、150~230 ℃に調整する。カレンダーロール群としては、逆し型4本、2型4本、または傾斜2型4本に配置したロール群を挙げることができる。

本発明の積層体の好適な製造方法は、少なくとも1層の脂環式重合体層 (A) と少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B) を含有する積層材を溶融混練して樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱可塑性樹脂もしくはこれらの両者と押出成形する多層の積層体の製造方法である。

この製造方法で使用する積層材は、脂環式重合体層及び熱可塑性樹脂層を少なくとも有する。このような積層材としては、脂環式重合体層及び熱可塑性樹脂層が積層されてなる積層体や、脂環式重合体層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂との樹脂組成物層が積層されてなる積層体、あるいは、押出成形などで形成された前述の本発明に係る積層体を規格サイズにトリミングした際に生じる廃材などが挙げられる。

溶融押出成形法における押出成形条件は、同程度のガラス転移温度を有する樹脂材料に用いられる一般的な条件と同様であり、例えば、樹脂温度を200~300℃程度にしてTダイなどを通して押し出し、40~100℃程度の温度に設定された引き取りロールで、押し出された積層体を引き取り、積層体を冷却する。ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、樹脂が滞留する部分が極力少なくなるような構造を有するようにする。そのためにはダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

各層を積層するには、各層を形成するための樹脂材料を共押出成形する こともできるが、寸法の安定性の観点から、各層を形成するための樹脂材 料を別々に押出成形し、その後、カレンダーや圧延などの方法によって、 各層を張り合わせることが好ましい。

本発明の積層体は、そのままで使用することができるが、例えば、袋状に成形したり、シート成形法により容器に形成したりすることができる。

## 5 7. 用途

本発明の積層体は、幅広い分野で利用することができる。例えば、フィルム形状もしくはシート形状の積層体は、包装用フィルム(ラップフィルムを含む)、農業用フィルム、導電性フィルム、光拡散シート、電子回路基板、絶縁シート、光学材料などに利用することができる。容器形状の積10 層体は、薬品容器、医薬品容器、薬液容器、食品容器、飲料品容器、輸液バックなどに利用することができ、その他、光拡散板、導光板、液晶基板などにも利用することができる。

## <u>実</u>施例

- 15 以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明 する。本発明における物性及び特性の測定方法または評価方法は、次の通 りである。
  - (1) ヘイズ(曇価)

ヘイズは、ASTM D-1033に準拠して測定した。

20 (2) 引き伸ばし時の外観

積層体試料(30cm×30cm)の両端部(端から5cm)の部分を両手でつかみ、左右に5cm程度引き伸ばして、引き伸ばした部分の外観を観察し、以下の基準で評価した。

A:引き伸ばした部分に曇り、しわ、引き裂け線が生じていない。

25 B:引き伸ばした部分に曇り、しわ、引き裂け線が若干生じ、用途により 実用範囲が制限される。

C:引き伸ばした部分にくもり、しわ、引き裂け線が明確に生じる。

D:引き伸ばした部分にくもり、しわ、引き裂け線が明確に生じ、その程度がひどい。

### (3) 平滑性

積層体の外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

5 A:平滑性に優れている。

B:表面状態は総じて良好であるが、微細な凹凸が局所的に発生し、用途により実用範囲が制限される。

C:部分的に大小の凹凸が発生し、表面が荒れている。

D:ほぼ全域に渡って大小の凹凸が発生し、表面が非常に荒れている。

10 (4)カット性

市販の家庭用食品包装積層体の外箱についているアルミ製カッターを用いて、積層体をカットし、そのときの切れ易さを、以下の基準で評価した。 A:あまり力を加えなくても簡単に切ることができ、カット面は鋭く良好である。

15 B:カを加えると簡単に切ることができ、カット面は良好である。

C:かなり力を加えると切ることができ、カット面が多少乱れる。

D:かなり力を加えても切りづらく、カット面は大きく乱れる。

(5) 層間剥離試験

積層体を引き伸ばした後の各層の剥離状態を目視で観察し、層間剥離の 20 有無を判定した。

(6)密度

ASTM D-1505に準拠して測定した。

(7) メルトフローレート

ASTM D-1238に準拠して、190℃で測定した。

25 (8) 小角 X 線散乱法により測定される長周期

直鎖状低密度ポリオレフィンを190 Cにおいて、70 k g / c m  $^2$  の 圧力で4 分間溶融プレスした後、30 C で4 分間急冷して、1 m m 厚の板

状に成形し、これを試験片とした。長周期は、理学電機工業(株)製のX線回折装置を用いて、電圧40kV、電流140mAの条件で散乱強度曲線を測定し、このデータに基づき、常法に従って算出した。

#### (9) ラメラ厚み

5 前記のX線回折測定で得られる散乱強度曲線から長周期を求めるとともに、示差走査熱量測定(DSC)で得られる融解曲線から直鎖状低密度ポリオレフィンの結晶化度を求め。これらの値に基づき、常法に従ってラメラ厚みを算出した。

#### [参考例1]

- 10 トリシクロ[4.3.0.1<sup>2.5</sup>] デカー3,7ージエンと8ーエチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>] ードデカー3ーエンとの開環共重合体を水素添加することにより、重量平均分子量が36,000、分子量分布(Mw/Mn)が2.1、ガラス転移温度が136℃の水素化開環重合体を得た。
- 15 該水素化開環重合体 3 0 容量部と、ポリエチレン(結晶化度 5 4%、融点 1 2 1 ℃、メルトフローレート 2 g / 1 0 分) 6 0 容量部とを押出成形機で共押出して、水素化開環重合体層を、二つのポリエチレン層で挟み込んだ構造で、ポリエチレン層/水素化開環重合体層/ポリエチレン層の厚み比が 1 / 1 / 1、合計厚みが約 4 0 μmの積層フィルムを得た。

### 20 [比較例1]

25

参考例1で得られた積層フィルムを溶融混練して、樹脂組成物を調製した。該樹脂組成物(水素化開環重合体の含有量=約33容量%)20容量部と、ポリエチレン80容量部とを押出成形機で共押出し、二つのポリエチレン層の間に樹脂組成物層を挟み込んだ構造で、ポリエチレン層/樹脂組成物層/ポリエチレン層の厚み比が2/1/2、合計厚みが約40μmの積層フィルムを得た。

#### [実施例1]

参考例1で得られた積層フィルムを溶融混練して得た樹脂組成物、前記水素化開環重合体、及びポリエチレンをそれぞれ押出成形機で共押出して、ポリエチレン層/樹脂組成物層/水素化開環重合体層/樹脂組成物層/ポリエチレン層の順に積層され、各層の厚み比が3/1/2/1/3で、合計厚みが約56μmの積層フィルムを得た。

#### [実施例2]

5

10

WO 00/66357

積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例1と同様にして、ポリエチレン層/水素化開環重合体層/樹脂組成物層/水素化開環重合体層/ポリエチレン層の順に積層され、各層の厚み比が3/1/2/1/3で、合計厚みが約13μmの積層フィルムを得た。

#### 「実施例3]

積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例1と同様にして、ポリエチレン層/樹脂組成物層/水素化開環重合体層の順に積層され、各層の厚み比が2/2/1で、合計厚みが約24μmの積層フィルムを得た。

15 実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 で得られた積層フィルムの評価結果を表 1 に 示した。

表 1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
層構成	PE/BL/PE	PE/BL/COP/	PE/COP/BL/	PE/BL/COP
		BL/PE	COP/PE	
厚み比率	2/1/2	3/1/2	3/1/2	2/2/1
		/1/3	/1/3	
厚み[μm]	4 0	56	1 3	2 4
ヘイズ	3 5	2 6	6	12
引伸外観	D	В	Α	В
表面平滑性	D	С	Α	В
カット性	D ·	Α	Α	Α

#### (脚注)

PE:ポリエチレン層

- (2) COP:水素化開環重合体層、
- (3) BL: PEとCOPとの樹脂組成物層。

### [比較例2]

参考例1で得られた水素化開環重合体30容量部を押出形成機で押し出して、水素化開環重合体層を形成した。一方、ポリプロピレン〔日本ポリオレフィン(株)製、SG510、ビカット軟化点=135℃、密度=148℃(DSC法)〕30容量部を押出成形機で押し出して、ポリプロピレン層を形成した。次いで、水素化開環重合体層とポリプロピレン層をカレンダーロールにて圧延して張り合せ、水素化開環重合体層とポリプロピレンダーロールにて圧延して張り合せ、水素化開環重合体層とポリプロピレン層との厚み比が1:1で、合計厚みが約260μmの積層フィルムを作製した。

この積層フィルムのヘイズは、17であった。この積層フィルムを引き伸ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えると、曇り、しわ、引き裂け線などが生じた。また、この積層フィルムに強いストレスを与えると、層間剥離して、引き剥すことができた。

#### [実施例4]

15

直鎖状低密度ポリエチレンとして、ラメラ厚み130オングストローム、長周期235オングストローム、結晶化度54%、密度0.93g/cm³、メルトフローレート1.7g/10分、ビカット軟化点110℃、融点12021℃の直鎖状低密度ポリエチレンを用いた。この直鎖状低密度ポリエチレンは、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドとトリイソプチルアルミニウムとの混合物にN、N-ジメチルアニルニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレートを添加して得られたメタロセン触媒を用いて重合したエチレンーへキセン共重合体である。

この直鎖状低密度ポリエチレン6容量部を押出成形機で押し出して直鎖 状低密度ポリオレフィン層を形成し、前記水素化開環重合体30容量部を

10

20

25

押出成形機で押し出して水素化開環重合体層を形成し、ポリプロピレン (SG-510)30容量部を押出成形機で押し出してポリプロピレン層を形成し、そして、ポリプロピレン層と水素化開環重合体層との間に直鎖状低密度ポリオレフィン層を挟んで密着させ、カレンダーロールにて圧延して張り合わせ、ポリプロピレン層/直鎖状低密度ポリオレフィン層/水素化開環重合体層の順に積層され、厚み比が10/2/10で、合計厚みが約260μmの積層フィルムを得た。

積層該フィルムは、3層構造であるにもかかわらず比較例2の積層フィルムと同様のヘイズ値17を有していた。該積層フィルムを引き伸ばしたり、折り畳んだしして、ストレスを与えたが、曇り、しわ、引き裂け線などは生じなかった。また、ポリプロピレン層と水素化開環重合体層との間は、直鎖状低密度ポリオレフィン層を介して、完全に密着しており、剥離することはなかった。さらに、この積層フィルムは、引き裂き性及びカット性にも優れていた。

#### 15 [実施例 5]

前記直鎖状低密度ポリオレフィン7重量部と前記水素化開環重合体3重量部とを混練し、混練物6容量部を押出成形機で押し出して、直鎖状低密度ポリオレフィンと水素化開環重合体を含有する樹脂組成物層を形成し、そして、該樹脂組成物層を実施例4の直鎖状低密度ポリオレフィン層と置き換えた他は実施例4と同様にして、合計厚み約260μmの積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、水素化開環重合体と直鎖状低密度ポリオレフィンとを含有する樹脂組成物層が積層されているにもかかわらず、ヘイズは20であった。該積層フィルムを引き伸ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えたが、曇り、しわ、引き裂け線などが生じなかった。また、各層の間は、密着し、剥離することはなかった。さらに、この積層フィルムは、引き裂き性及びカット性にも優れていた。

# 産業上の利用可能性

本発明の積層体は、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性あるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好であるので、例えば、食品包装用フィルム(ラップフィルムを含む)、医薬品包装用フィルム、農業用フィルム、各種プラスチック製容器などの幅広い用途で使用することができる。

## 請求の範囲

- 1. 少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体。
  - 2. 樹脂組成物層(C) 中に含有される熱可塑性樹脂が、少なくとも 1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム 以下の直鎖状低密度ポリオレフィンである請求項1記載の積層体。

10

- 3. 脂環式重合体層(A) を形成する脂環式重合体が、ノルボルネン系重合体である請求項1記載の積層体。
- 4. ノルボルネン系重合体が、ノルボルネン系モノマーの開環重合体 15 の水素添加物である請求項3記載の積層体。
  - 5. 多層構成が、
  - (i) 熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)、
- (ii)熱可塑性樹脂層(B)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/樹脂組 20 成物層(C)/熱可塑性樹脂層(B)、または
  - (i i i) 熱可塑性樹脂層(B)/脂環式重合体層(A)/樹脂組成物層(C)/脂環式重合体層(A)/熱可塑性樹脂層(B)

である請求項1記載の積層体。

25 6. 脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との合計厚み比率 [(A):(B)] が1:99~70:30である請求項1記載の積層体。

- 7. 樹脂組成物層(C) の厚み比率が、脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との合計厚み(100%)に対して、5~100%である請求項1記載の積層体。
- 5 8. 脂環式重合体層(A) の厚みが 0. 1~180 μ m で、熱可塑性 樹脂層(B) 厚みが 0. 2~250 μ m で、そして、樹脂組成物層(C) の 厚みが 0. 07~75 μ m である請求項 1 記載の積層体。
  - 9. 厚みが 0. 5 μ m ~ 5 m m である請求項 1 記載の積層体。

- 10. フィルム状もしくはシート状である請求項1記載の積層体。
- 11. 容器形状に成形されている請求項1記載の積層体。
- 12. 少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含有する樹脂層(D)を有する多層構造の積層体。
- 20 13. 直鎖状低密度ポリオレフィンが、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下で、ラメラ厚みが145オングストローム以下である請求項12記載の積層体。
- 14. 直鎖状低密度ポリオレフィンが、メタロセン触媒を用いて重合 25 したエチレンーαーオレフィン共重合体である請求項12記載の積層体。
  - 15. 多層構成が、脂環式重合体層(A)/樹脂層(D)/熱可塑性樹脂層

- (B) である請求項12記載の積層体。
- 16. 樹脂層(D) が、樹脂成分として、小角X線散乱法により測定 される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィ ンを単独で含有するものである請求項12記載の積層体。
  - 17. 脂環式重合体と小角X線散乱法により測定される長周期が27 5オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンとを含有する樹脂 組成物。

18. 少なくとも1層の脂環式重合体層(A) と少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B) を含有する積層材を溶融混練して樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱可塑性樹脂もしくはこれらの両者とを押出成形する多層の積層体の製造方法。

15

19. 押出成形が、樹脂温度を200~300℃にしてTダイを通して押し出し、40~100℃の温度に設定された引き取りロールで、押し出された積層体を引き取り、その後、積層体を冷却する工程を含むものである請求項18記載の製造方法。

20



International application No.

PCT/JP00/02826

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER					
Int	.Cl <sup>7</sup> B32B27/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	OS SEARCHED	national classification and IPC				
	documentation searched (classification system followers)	411				
Int	.Cl <sup>7</sup> B32B	ed by classification symbols)				
<u> </u>						
Documenta	tion searched other than minimum documentation to t	the extent that such documents are included	in the fields searched			
Flectronic o	data hase consulted during the internal and a					
WPI	data base consulted during the international search (na	ime of data base and, where practicable, se	arch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
			Г			
Category*	Citation of document, with indication, where a		Relevant to claim No.			
x	JP, 11-77924, A (Tosero K.K.), 23 March, 1999 (23.03.99),	,	1-11			
	Claims; Par. No. [0029]		12-19			
	(Family: none )					
A	JP, 8-267679, A (Kojin Co., Lt	-d 1				
Х	15 October, 1996 (15.10.96),	,,	1-11 12-19			
	Claims		12 17			
	(Family: none)					
A	JP, 10-237234, A (Tamapori K.K	(.),	1-11			
Х	08 September, 1998 (08.09.98),	•	12-19			
	Claims  (Family: none)					
	· Hone,					
A	JP, 11-105217, A (Tosero K.K.)	,	1-11,17			
х	20 April, 1999 (20.04.99), Claims		-			
	(Family: none)		12-16,18,19			
	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
<ul><li>Special</li><li>"A" docume</li></ul>	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inter	mational filing date or			
consider	red to be of particular relevance	understand the principle or theory under	priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention			
date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the c considered novel or cannot be consider	laimed invention cannot be			
cited to	nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone				
special i	reason (as specified)	considered to involve an inventive step	when the document is			
means		combined with one or more other such combination being obvious to a person	documents such			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"&" document member of the same patent for	amily			
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search						
31 July, 2000 (31.07.00)  08 August, 2000 (08.08.00)			08.00)			
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer				
Japanese Patent Office						
Facsimile No.		Telephone N .				
		1	1			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02826

発明の属する分野の分類(国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B27/00

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 B32B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献			
引用文献の	と と		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A X	JP、11-77924、A(東セロ株式会社)、 23.3月.1999(23.03.99)、 【特許請求の範囲】、【0029】 (フアミリーなし)	1-11 1 1 2-19	
A X	JP、8-267679、A(株式会社興人)、 15.10月.1996(15.10.96)、 【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	1-11 1 1 2-19	

# X C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 31.07.00 08.08.00 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 9633

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

平井 裕彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

#### 国際調査報告

## 国際出願番号 PCT/JP00/02826

C (6# %)	関連すると認められる文献	
C (続き). 引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A X	JP、10-237234、A(タマポリ株式会社)、 8.9月.1998(08.09.98)、 【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
A	JP、11-105217、A(東セロ株式会社)、 20.4月.1999(20.04.99)、	1-11,
X	【特許請求の範囲】 (フアミリーなし)	12-16, 18, 19
	·	